

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06305920 A

(43) Date of publication of application: 01.11.1994

(51) Int. Cl. A01N 59/00
A01N 25/22(21) Application number: 05102957
(22) Date of filing: 28.04.1993(71) Applicant: KAO CORP
(72) Inventor: MORIYAMA TADASHI
HIOKI YUICHI

(54) FUNGICIDE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fungicide composition having high fungicidal effect, long durability and excellent storage stability and usable in a wide field from industrial use to domestic use.

CONSTITUTION: The fungicide composition contains (A) 1 pt.wt. of an inorganic peroxide such as sodium percarbonate, sodium perborate and sodium peroxytripolyphosphate, (B) 0.01-10 pts.wt. of an organic

acid incomplete ester of a polyhydric alcohol as an activation agent for the component A, e.g. 1-8C fatty acid incomplete ester of glycerols and/or sugars and (C) 0.01-90 pts.wt. of an alkaline earth metal salt necessary for the stabilization of the produced peracid. The amount of the component C is especially 0.1-20 pts.wt. based on the component B. The composition is produced in the form of a solid such as powder, granule and tablet by conventional method, diluted with water in use and applied preferably at an inorganic peroxide concentration of 25-1,000ppm.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-305920

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A 0 1 N 59/00	A	9159-4H		
25/22		9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-102957	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(72)発明者	守山 忠志 和歌山県和歌山市榎原137-1-204
		(72)発明者	日置 祐一 和歌山県和歌山市六十谷1293-7
		(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54)【発明の名称】 殺菌剤組成物

(57)【要約】

【構成】 次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 無機過酸化物

(B) 多価アルコールの有機酸不完全エステル

(C) アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物。

【効果】 殺菌効果及び効果の持続性に優れ、また保存安定性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分 (A)、(B) 及び (C)

(A) 無機過酸化物

(B) 多価アルコールの有機酸不完全エステル

(C) アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルの多価アルコール部分が、グリセリン類及び／又は糖類である請求項 1 記載の殺菌剤組成物。

【請求項 3】 (B) 成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルが、炭素数 1～8 の脂肪酸の不完全エステルである請求項 1 又は 2 記載の殺菌剤組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルの置換度が 5～95% である請求項 1、2 又は 3 記載の殺菌剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品、製紙、繊維から家庭まで幅広い分野で使用できる殺菌剤組成物に関し、詳細には、水道水の水の浄化を目的とした殺菌・消毒、食肉、魚貝類をはじめとする食品全般の殺菌・消毒、木材の防腐、製紙工程での防腐、家庭のトイレ、風呂場、台所の殺菌・消毒、その他の殺菌・消毒に用いることができ、殺菌効果及び保存安定性に優れる殺菌剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム等の過酸化物は、水中に溶解せしめると、過酸化水素及び発生期の酸素を生じ、これにより洗浄、漂白、殺菌、消毒等の作用を示すことが知られている。しかしながら、これらの過酸化物のみを用いると、短時間に酸素を一度に放出するため、酸素が大きな気泡となり系外に放出されてしまい、発生期の酸素が短時間で消失してしまうため、殺菌効果が不充分であるという欠点があった。

【0003】このような、欠点を解消し、安定に酸素を発生する組成物として、有機過酸系の殺菌剤又は漂白剤組成物（特開昭 48-14886 号公報、特開昭 55-139500 号公報、特開昭 62-63504 号公報、特開昭 51-97655 号公報）が開発された。

【0004】しかしながら、これらの内、多価アルコールの有機過酸エステルを用いているもの（特開昭 51-97655 号公報）は、そのエステルが置換度 100% で飽和しているため、水に対しての溶解性が悪く、有機過酸、次いでこれより酸素を安定に発生し、高い殺菌力を発現させることが事実上困難である。

【0005】また、直接有機過酸を配合した組成物は、刺激臭があり、商品価値を低下させる。更に有機過酸単体では長期保存すると分解してしまうという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、安定に有機過酸を発生し、殺菌力が持続し、しかも保存安定性のよい殺菌剤組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる実状に鑑み本発明者らは鋭意研究を行った結果、無機過酸化物と、この活性化剤として多価アルコールの有機酸不完全エステル、更にアルカリ土類金属塩を含有せしめることにより、水溶性が良好で、殺菌効果が高くしかも持続性が高い殺菌剤組成物が得られ、更にこれは粉体により構成され、水和により有機過酸を発生させるため、保存安定性に優れていることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、次の成分 (A)、

(B) 及び (C)

(A) 無機過酸化物

(B) 多価アルコールの有機酸不完全エステル

(C) アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物を提供するものである。

【0009】本発明に用いられる (A) 成分の無機過酸化物としては、例えば、過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウム、過酸化トリポリリン酸ナトリウム、過酸化ピロリン酸ナトリウム、過酸化ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。

【0010】(B) 成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルは、(A) 成分の無機過酸化物の活性化剤であり、(A) 成分と反応して有機過酸を生じるものである。この多価アルコール部分としては、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン類；ソルビトール、グルチトール、ペンタエリトリトール、アルキルポリグリコシド、アルキルフラノシド等のアルカリ変性糖類等又は、これらグリセリン類、糖類のアルキレンオキサイド付加物等が例示される。また有機酸としては、炭素数 1～8 の飽和又は不飽和の脂肪酸が好ましく、具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、オクタン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、アリル酢酸、ジメチルアクリル酸、モノカルボン酸が好ましいがシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸であってもよい。また不完全エステルとは、エステル置換度が 100% でないことを言い、好ましくは、5～95% であり、測定法は IR の 3500 cm⁻¹ での吸光度の有無によった。また、(C) 成分のアルカリ土類金属塩としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等又はこれらの無水塩が挙げられる。又これらのアルカリ土類金属は発生する過酸の安定性に必要である。

3

【0011】本発明の殺菌剤組成物は、上記の(A)～(C)成分を目的に応じて適宜配合すればよいが、殺菌効果、保存安定性、経済性等を考慮すると、(A)成分1重量部に対し(B)成分は0.01～10重量部、

(C)成分は0.01～90重量部とすることが好ましく、特に(C)成分は(B)成分に対して0.01～100重量倍、特に0.1～20重量倍の範囲とすることが好ましい。

【0012】本発明の殺菌剤組成物には上記3成分以外に必要に応じて各種界面活性剤、無機又は有機の塩類、ビルダー、香料、顔料、染料、pH調整剤、金属キレート剤等を添加配合することができる。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が用いられ、具体的には例えばポリオキシエチレン(以下POEと記す)アルキル(炭素数6～22)エーテル、POEアルキル(炭素数4～18)フェノールエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン(ブロック又はランダム)アルキルエーテル、POEフェニルフェノールエーテル、POEスチレン化フェノールエーテル、POEトリベンジルフェノールエーテルなどの非イオン性界面活性剤；リグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、POEアルキルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩、POEフェニルフェノールエーテルスルホン酸塩、POEフェニルフェノールエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、POEトリベンジルフェノールエーテルスルホン酸塩、POEトリベンジルフェニルフェノールエーテルリン酸エステル塩などの陰イオン性界面活性剤；両性界面活性剤としては、アルキルアミノトリメチルグリシン、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルジアミノエチルグリシン塩酸塩等が挙げられる。これらは単独又は組み合わせて用いることができる。その含有量は殺菌剤中0～20重量%、好

4

ましくは1～10重量%である。

【0013】塩類としては、コハク酸、マロン酸、クエン酸、グルコン酸、グルタル酸等のカルボン酸金属塩、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、リン酸等のリン酸化合物金属塩、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaHSO_4 等の無機塩等が挙げられる。これらは単独或いは組み合わせても用いることができる。pH調整剤としては、クエン酸、マロン酸、コハク酸、グルコン酸等の有機酸が挙げられる。これらは単独或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。金属キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、トリポリリン酸、ポリヒドロキシアクリル酸等又はこれらの塩が挙げられる。本発明の殺菌剤組成物は、常法により粉体、顆粒、錠剤等の固形物として製造され、使用に当り、水に希釈し施用される。その時の濃度は対象物によっても異なるが、通常無機過酸化物濃度で25～1000ppmとすることが好ましい。勿論、無機過酸化物、無機過酸化物の活性化剤、アルカリ土類金属塩をそれぞれ別個に製剤し、使用するに当り、それらを一緒に水に希釈して施用してもよい。

【0014】

【発明の効果】本発明の殺菌剤は、殺菌効果が高く、持続性がよい。しかも、保存安定性に優れているので、工場から家庭まで幅広い分野で用いることができる。

【0015】

【実施例】次に、種々の実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】実施例1

各分野に対応すべく、種々の殺菌剤組成物を表1～4に示す如く混合、調製した。このものを水和した後、発生した有機過酸量を測定した。この結果を表1～3に示す。

【0017】

【表1】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	(A)/(B)/(C)		過酢酸量 (水和後)		
				水和時の濃度 (ppm)		15分	30分	60分
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (エステル置換度33.3%)	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	350	500	50	50
				100/100/100	350	500	150	150
				100/100/500	350	400	150	150
				100/100/800	300	400	200	200
	過炭酸ナトリウム	グリセリンジアセテート (エステル置換度66.7%)	硫酸マグネシウム	100/100/1500	300	400	300	300
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	400	600	50	50
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	100/100/100	300	500	200	200
				100/100/500	300	500	200	200
				100/100/800	350	400	250	250
				100/100/1500	350	400	300	300
				100/0/800	0	0	0	0
	過炭酸ナトリウム	グリセリンジアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	170	120	30	30
				100/100/100	150	130	120	120
				100/100/500	150	170	160	160
	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	100/100/800	150	170	170	170
				100/100/1500	100	150	100	100
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0

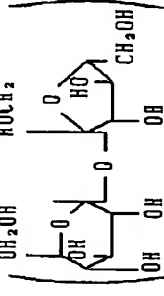
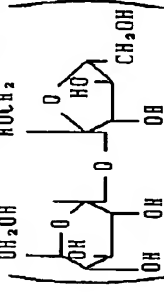
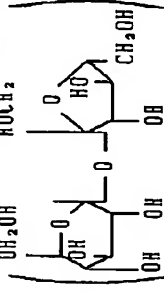
【0018】

【表2】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	(A)/(B)/(C) 水和時の濃度 (ppm)	過酢酸量 (水和後)		
					15分	30分	60分
本 発 明	過炭酸ナトリウム	グルコーストリアセテート (エステル置換度60%)	硫酸マグネシウム	100/0/0 100/100/0 100/100/100 100/100/500 100/100/800 100/100/1500 100/0/800 0/100/800	0 400 400 350 350 350 0 0	0 350 550 550 500 500 0 0	0 50 300 300 450 450 0 0
	過炭酸ナトリウム	グルコーステトラアセテート (エステル置換度80%)	硫酸マグネシウム	100/0/0 100/100/0 100/100/100 100/100/500 100/100/800 100/100/1500 100/0/800 0/100/800	0 500 300 300 320 310 0 0	0 300 600 600 500 500 0 0	0 50 250 350 350 400 0 0
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グルコースペンタアセテート (比較品：エステル置換度 100%)	硫酸マグネシウム	100/0/0 100/100/0 100/100/100 100/100/500 100/100/800 100/100/1500 100/0/800 0/100/800	0 200 150 150 100 50 0 0	0 150 130 130 100 100 0 0	0 50 75 80 100 150 0 0

【0019】

【表3】

(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属	(A)/(B)/(C)		過プロピオン酸量 (水和後)		
			水和時の濃度 (ppm)		15分	30分	45分
過ホウ酸ナトリウム	サッカローステトラプロパネ- ート (エステル置換度50%) 	硫酸マグネシウム	100/0/0		0	0	0
			100/100/0		400	500	50
			100/100/100		350	500	350
			100/100/500		350	550	400
			100/100/800		350	550	400
過ホウ酸ナトリウム	サッカロースヘキサプロパネ- ート (エステル置換度75%) 	硫酸マグネシウム	100/0/0		0	0	0
			100/100/0		450	500	50
			100/100/100		400	500	400
			100/100/500		400	600	450
			100/100/800		400	600	450
過ホウ酸ナトリウム	サッカロースオクタプロパネ- ート (エステル置換度100%) 	硫酸マグネシウム	100/0/0		0	0	0
			100/100/0		150	50	10
			100/100/100		100	50	50
			100/100/500		50	50	50
			100/100/800		10	50	50

【0020】実施例2 保存安定性試験：表4に示す組成の殺菌剤組成物を混合し、40℃、湿度75%で1ヶ月間密閉保存し、夫々の有機酸臭を調べた。この結果

を表4に示す。
【0021】
【表4】

	無機過酸化物	無機過酸化物の活性化剤	アルカリ土類金属塩	無機塩	pH調整剤 その他	40℃(75%湿度)	
						保存前	1ヶ月後
本発明品	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グリセリンジアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	硫酸ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グルコーステトラアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	硫酸ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過ホウ酸ナトリウム 5% 5%	サッカロースヘキサアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	炭酸水素ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グリセリンジアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	水 0% 0%	水 4.1% 8.1%	弱い酢酸臭 弱い酢酸臭	弱い酢酸臭 弱い酢酸臭
比較品							

【0022】実施例3

本発明の殺菌効力を比較検定するため、Escherichia Coli IFO 3796を用い、田中の方法〔田中徳満：薬剤感受性測定法（三橋進編）（1980）講談社〕をモディファイして行った。すなわち、前培養した菌（約 10^8 /ml）を約 $100\mu\text{l}$ （ $\pm 5\%$ ）取り、滅菌蒸留水で所定の倍率に希釈した本発明の殺菌剤液（水和15分後）10mlの入った試験管に接種し、

室温にて作用させた。接種後一定時間ごとに菌・殺菌液を白金耳で取り、後培養の培地（ $300\mu\text{l}$ ）の入った96穴シャーレ（コーニング社製、1穴 $370\mu\text{l}$ ）に接種しその後37℃、2日間培養し、菌の発育を判定した。この結果を表5～7に示す。

【0023】

【表5】

13

14

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	配合処理 (9%)		5分接触で生存し、15分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)/(C)	(A)/(B)/(C)	
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (エステル置換度33.3%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/100/800		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×50000 ×50000 ×1000 ×100<
	過炭酸ナトリウム	グリセリンジアセテート (エステル置換度66.7%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×50000 ×50000 ×1000 ×100<
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グリセリントリアセテート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×200 ×1000 ×5000 ×5000 ×1000 ×100<

各配合処方ともクエン酸1%含有、残りは Na_2SO_4 (無水)

【0024】

【表6】

15

16

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	配合処理 (%)		5分接触で生存し、15分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)	(C)	
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グルコーストリアセテート (エステル置換度60%)	硫酸マグネシウム	5/0/0		×500
				5/5/0		×2000
				5/5/5		×5000
出 荷 品	過炭酸ナトリウム	グルコーステトラアセテート (エステル置換度80%)	硫酸マグネシウム	5/5/25		×50000
				5/5/40		×50000<
				5/5/75		×50000<
				5/0/40		×1000
				0/5/40		×100<
				5/0/0		×500
				5/5/0		×2000
出 荷 品	過炭酸ナトリウム	グルコースペンタアセテート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	5/5/5		×5000
				5/5/25		×50000<
				5/5/40		×50000<
				5/5/75		×50000<
				5/0/40		×1000
				0/5/40		100<
				5/0/0		×500
出 荷 品	過炭酸ナトリウム	グルコースペンタアセテート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	5/5/0		×500
				5/5/5		×1000
				5/5/25		×2000
				5/5/40		×5000
				5/5/75		×5000
				5/0/40		×1000
				0/5/40		×100<

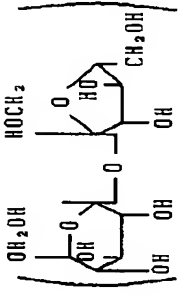
各配合処方ともクエン酸1%含有、残りは Na_2SO_4 (無水)

【0025】

【表7】

17

18

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属	配合処理 (96)		5分接触で生存し、1.5分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)/(C)	(A)/(B)/(C)	
本 発 明 品	過ホウ酸ナトリウム	サッカローステトラアセテート 	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/100/800		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×10000 ×20000 ×1000 ×100<
	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースヘキサアセテート	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×10000 ×20000 ×1000 100<
比 較 品	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースオクタアセテート	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×500 750 1000 1000 1000 1000 100<

各配合処方ともクエン酸1%含有、残りは Na_2SO_4 (無水)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-305920

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/00	A	9159-4H		
25/22		9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-102957	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(72)発明者	守山 忠志 和歌山県和歌山市榎原137-1-204
		(72)発明者	日置 祐一 和歌山県和歌山市六十谷1293-7
		(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54)【発明の名称】 殺菌剤組成物

(57)【要約】

【構成】 次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 無機過酸化物

(B) 多価アルコールの有機酸不完全エステル

(C) アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物。

【効果】 殺菌効果及び効果の持続性に優れ、また保存安定性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分（A）、（B）及び（C）

（A）無機過酸化物

（B）多価アルコールの有機酸不完全エステル

（C）アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物。

【請求項2】 （B）成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルの多価アルコール部分が、グリセリン類及び／又は糖類である請求項1記載の殺菌剤組成物。

【請求項3】 （B）成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルが、炭素数1～8の脂肪酸の不完全エステルである請求項1又は2記載の殺菌剤組成物。

【請求項4】 （B）成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルの置換度が5～95%である請求項1、2又は3記載の殺菌剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品、製紙、繊維から家庭まで幅広い分野で使用できる殺菌剤組成物に関し、詳細には、水道水の浄化を目的とした殺菌・消毒、食肉、魚貝類をはじめとする食品全般の殺菌・消毒、木材の防腐、製紙工程での防腐、家庭のトイレ、風呂場、台所の殺菌・消毒、その他の殺菌・消毒に用いることができ、殺菌効果及び保存安定性に優れた殺菌剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム等の過酸化物は、水中に溶解せしめると、過酸化水素及び発生期の酸素を生じ、これにより洗浄、漂白、殺菌、消毒等の作用を示すことが知られている。しかしながら、これらの過酸化物のみを用いると、短時間に酸素を一度に放出するため、酸素が大きな気泡となり系外に放出されてしまい、発生期の酸素が短時間で消失してしまうため、殺菌効果が不充分であるという欠点があった。

【0003】このような、欠点を解消し、安定に酸素を発生する組成物として、有機過酸系の殺菌剤又は漂白剤組成物（特開昭48-14886号公報、特開昭55-139500号公報、特開昭62-63504号公報、特開昭51-97655号公報）が開発された。

【0004】しかしながら、これらの内、多価アルコールの有機過酸エステルを用いているもの（特開昭51-97655号公報）は、そのエステルが置換度100%で飽和しているため、水に対しての溶解性が悪く、有機過酸、次いでこれより酸素を安定に発生し、高い殺菌力を発現させることが事実上困難である。

【0005】また、直接有機過酸を配合した組成物は、刺激臭があり、商品価値を低下させる。更に有機過酸単体では長期保存すると分解してしまうという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、安定に有機過酸を発生し、殺菌力が持続し、しかも保存安定性のよい殺菌剤組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる実状に鑑み本発明者らは鋭意研究を行った結果、無機過酸化物と、この活性化剤として多価アルコールの有機酸不完全エステル、更にアルカリ土類金属塩を含有せしめることにより、水溶性が良好で、殺菌効果が高くしかも持続性が高い殺菌剤組成物が得られ、更にこれは粉体により構成され、水和により有機過酸を発生させるため、保存安定性に優れていることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、次の成分（A）、

（B）及び（C）

（A）無機過酸化物

（B）多価アルコールの有機酸不完全エステル

（C）アルカリ土類金属塩

を含有する殺菌剤組成物を提供するものである。

【0009】本発明に用いられる（A）成分の無機過酸化物としては、例えば、過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウム、過酸化トリポリリン酸ナトリウム、過酸化ピロリン酸ナトリウム、過酸化ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。

【0010】（B）成分の多価アルコールの有機酸不完全エステルは、（A）成分の無機過酸化物の活性化剤であり、（A）成分と反応して有機過酸を生じるものである。この多価アルコール部分としては、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン類；ソルビトール、グルチトール、ペンタエリトリール、アルキルポリグリコシド、アルキルフラノシド等のアルカリ変性糖類等又は、これらグリセリン類、糖類のアルキレンオキサイド付加物等が例示される。また有機酸としては、炭素数1～8の飽和又は不飽和の脂肪酸が好ましく、具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、オクタン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、アリル酢酸、ジメチルアクリル酸、モノカルボン酸が好ましいがシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸であってもよい。また不完全エステルとは、エステル置換度が100%でないことを言い、好ましくは、5～95%であり、測定法はIRの3500cm⁻¹での吸光度の有無によった。また、（C）成分のアルカリ土類金属塩としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等又はこれらの無水塩が挙げられる。又これらのアルカリ土類金属は発生する過酸の安定性に必要である。

3

【0011】本発明の殺菌剤組成物は、上記の(A)～(C)成分を目的に応じて適宜配合すればよいが、殺菌効果、保存安定性、経済性等を考慮すると、(A)成分1重量部に対し(B)成分は0.01～10重量部、

(C)成分は0.01～90重量部とすることが好ましく、特に(C)成分は(B)成分に対して0.01～100重量倍、特に0.1～20重量倍の範囲とすることが好ましい。

【0012】本発明の殺菌剤組成物には上記3成分以外に必要に応じて各種界面活性剤、無機又は有機の塩類、ビルダー、香料、顔料、染料、pH調整剤、金属キレート剤等を添加配合することができる。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が用いられ、具体的には例えばポリオキシエチレン(以下POEと記す)アルキル(炭素数6～22)エーテル、POEアルキル(炭素数4～18)フェノールエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン(ブロック又はランダム)アルキルエーテル、POEフェニルフェノールエーテル、POEスチレン化フェノールエーテル、POEトリベンジルフェノールエーテルなどの非イオン性界面活性剤；リグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、POEアルキルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩、POEフェニルフェノールエーテルスルホン酸塩、POEフェニルフェノールエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、POEトリベンジルフェノールエーテルスルホン酸塩、POEトリベンジルフェニルフェノールエーテルリン酸エステル塩などの陰イオン性界面活性剤；両性界面活性剤としては、アルキルアミノトリメチルグリシン、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルジアミノエチルグリシン塩酸塩等

もしくは1～10重量%である。

【0013】塩類としては、コハク酸、マロン酸、クエン酸、グルコン酸、グルタル酸等のカルボン酸金属塩、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、リン酸等のリン酸化合物金属塩、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaHSO_4 等の無機塩等が挙げられる。これらは単独或いは組み合わせても用いることができる。pH調整剤としては、クエン酸、マロン酸、コハク酸、グルコン酸等の有機酸が挙げられる。これらは単独或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。金属キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、トリポリリン酸、ポリヒドロキシアクリル酸等又はこれらの塩が挙げられる。本発明の殺菌剤組成物は、常法により粉体、顆粒、錠剤等の固形物として製造され、使用に当り、水に希釈し施用される。その時の濃度は対象物によっても異なるが、通常無機過酸化物濃度で25～1000ppmとすることが好ましい。勿論、無機過酸化物、無機過酸化物の活性化剤、アルカリ土類金属塩をそれぞれ別個に製剤し、使用するに当り、それらを一緒に水に希釈して施用してもよい。

【0014】

【発明の効果】本発明の殺菌剤は、殺菌効果が高く、持続性がよい。しかも、保存安定性に優れているので、工場から家庭まで幅広い分野で用いることができる。

【0015】

【実施例】次に、種々の実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】実施例1

各分野に対応すべく、種々の殺菌剤組成物を表1～4に示す如く混合、調製した。このものを水和した後、発生した有機過酢酸量を測定した。この結果を表1～3に示す。

【0017】

【表1】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	(A)/(B)/(C)		過酢酸量 (水和後)		
				水和時の濃度 (ppm)		15分	30分	60分
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (エステル置換度33.3%)	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	350	500	50	50
				100/100/100	350	500	150	150
				100/100/500	350	400	150	150
				100/100/800	300	400	200	200
	過炭酸ナトリウム	グリセリンジアセテート (エステル置換度66.7%)	硫酸マグネシウム	100/100/1500	300	400	300	300
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	400	600	50	50
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	100/100/100	300	500	200	200
				100/100/500	350	400	250	250
				100/100/800	350	400	300	300
				100/100/1500	0	0	0	0
				100/0/800	0	0	0	0
	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	170	120	30	30
				100/100/100	150	130	120	120
				100/100/500	150	170	160	160

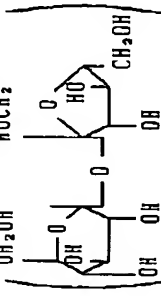
【0018】

【表2】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	(A)/(B)/(C)		過酢酸量 (水和後)		
				水和時の濃度 (ppm)		15分	30分	60分
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グルコーストリアセテート (エステル置換度60%)	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	400	350	50	50
				100/100/100	400	550	300	300
				100/100/500	350	550	300	300
				100/100/800	350	500	450	450
				100/100/1500	350	500	450	450
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	500	300	50	50
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グルコーステトラアセテート (エステル置換度80%)	硫酸マグネシウム	100/100/100	300	600	250	250
				100/100/500	300	600	350	350
				100/100/800	320	500	350	350
				100/100/1500	310	500	400	400
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0
				100/100/0	200	150	50	50
				100/100/100	150	130	75	75
				100/100/500	150	130	80	80
比 較 品	過炭酸ナトリウム	グルコースペンタアセテート (比較品：エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	100/100/800	100	100	100	100
				100/100/1500	50	100	150	150
				100/0/800	0	0	0	0
				0/100/800	0	0	0	0
				100/0/0	0	0	0	0

【0019】

【表3】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属	(A)/(B)/(C)		過プロピオン酸量 (水和後)		
				水和時の濃度 (ppm)	15分	30分	45分	
本 発 明	過ホウ酸ナトリウム	サッカローステトラプロパネート (エステル置換度50%) 	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	
				100/100/0	400	500	50	
				100/100/100	350	500	350	
				100/100/500	350	550	400	
				100/100/800	350	550	400	
				100/100/1500	300	600	500	
				100/0/800	0	0	0	
				0/100/800	0	0	0	
比 較 品	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースヘキサプロパネート (エステル置換度75%)	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	
				100/100/0	450	500	50	
				100/100/100	400	500	400	
				100/100/500	400	600	450	
				100/100/800	400	600	450	
				100/100/1500	350	650	550	
				100/0/800	0	0	0	
				0/100/800	0	0	0	
比 較 品	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースオクタプロパネート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	100/0/0	0	0	0	
				100/100/0	150	50	10	
				100/100/100	100	50	50	
				100/100/500	50	50	50	
				100/100/800	50	50	50	
				100/100/1500	10	50	50	
				100/0/800	0	0	0	
				0/100/800	0	0	0	

【0020】実施例2 保存安定性試験：表4に示す組成の殺菌剤組成物を混合し、40℃、湿度75%で1ヶ月間密閉保存し、夫々の有機酸臭を調べた。この結果

を表4に示す。

【0021】

【表4】

	無機過酸化化物	無機過酸化物の活性化剤	アルカリ土類金属塩	無機塩	pH調整剤 その他	40℃ (75%湿度)	
						保存前	1ヶ月後
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グリセリンジアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	硫酸ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グルコーステトラアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	硫酸ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過ホウ酸ナトリウム 5% 5%	サッカロースヘキサアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	炭酸水素ナトリウム 40% 80%	クエン酸 1% 1%	なし なし	なし なし
	過炭酸ナトリウム 5% 5%	グリセリンジアセテート 5% 5%	硫酸マグネシウム 4.9% 9%	水 0% 0%	水 4.1% 8.1%	弱い酢酸臭 弱い酢酸臭	弱い酢酸臭 弱い酢酸臭
比較品							

【0022】実施例3

本発明の殺菌効力を比較検定するため、Escherichia Coli IFO 3796を用い、田中の方法〔田中徳満：薬剤感受性測定法（三橋進編）（1980）講談社〕をモディファイして行った。すなわち、前培養した菌（約 10^8 /ml）を約 $100\mu\text{l}$ （ $\pm 5\%$ ）取り、滅菌蒸留水で所定の倍率に希釈した本発明の殺菌剤液（水和15分後）10mlの入った試験管に接種し、

室温にて作用させた。接種後一定時間ごとに菌・殺菌液を白金耳で取り、後培養の培地（ $300\mu\text{l}$ ）の入った96穴シャーレ（コーニング社製、1穴 $370\mu\text{l}$ ）に接種しその後37℃、2日間培養し、菌の発育を判定した。この結果を表5～7に示す。

【0023】

【表5】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	配合処理 (%)		5分接触で生存し、15分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)	(C)	
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グリセリンモノアセテート (エステル置換度33.3%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/100/800		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×50000 ×50000 ×1000 ×100<
	過炭酸ナトリウム	グリセリンジアセテート (エステル置換度66.7%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×50000 ×50000 ×1000 ×100<
比較品	過炭酸ナトリウム	グリセリントリアセテート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×200 ×1000 ×5000 ×5000 ×1000 ×100<

各配合処方ともクエン酸1%含有、残りは Na_2SO_4 (無水)

【0024】

【表6】

15

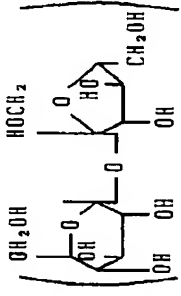
16

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属塩	配合処理 (%)		5分接触で生存し、15分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)	(C)	
本 発 明 品	過炭酸ナトリウム	グルコーストリアセテート (エステル置換度60%)	硫酸マグネシウム	5/0/0		×500
				5/5/0		×2000
				5/5/5		×5000
	過炭酸ナトリウム	グルコーステトラアセテート (エステル置換度80%)	硫酸マグネシウム	5/5/25		×50000
				5/5/40		×50000<
				5/5/75		×50000<
				5/0/40		×1000
				0/5/40		×100<
				5/0/0		×500
				5/5/0		×2000
	過炭酸ナトリウム	グルコースペンタアセテート (エステル置換度100%)	硫酸マグネシウム	5/5/5		×5000
				5/5/25		×50000<
				5/5/40		×50000<
				5/5/75		×50000<
				5/0/40		×1000
				0/5/40		100<
				5/0/0		×500
比 較 品				5/5/0		×500
				5/5/5		×1000
				5/5/25		×2000
				5/5/40		×5000
				5/5/75		×5000
				5/0/40		×1000
				0/5/40		×100<

各配合処方ともクエン酸1%含有、残りは Na_2SO_4 (無水)

【0025】

【表7】

	(A) 無機過酸化物	(B) 無機過酸化物の活性化剤	(C) アルカリ土類金属	配合処理 (96)		5分接触で生存し、15分接触で殺菌する希釈倍率 (E. Coli)
				(A)/(B)/(C)	(A)/(B)/(C)	
本 発 明 品	過ホウ酸ナトリウム	サッカローステトラアセテート 	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/100/800		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×10000 ×20000 ×1000 ×100<
	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースヘキサアセテート	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×1000 ×5000 ×10000 ×10000 ×20000 ×1000 100<
	過ホウ酸ナトリウム	サッカロースオクタアセテート	硫酸マグネシウム	5/0/0 5/5/0 5/5/5 5/5/25 5/5/40 5/5/75 5/0/40 0/5/40		×500 ×500 750 1000 1000 1000 1000 100<
比 較 品						

各配合処方ともクエン酸1%含有、残りはNa₂SO₄ (無水)